

公開特許公報

(特許法第38条ただし書)
(の規定による特許出願)
出願日 1973年5月2日
出願番号 356683

特 許 願

昭和49年4月30日

優先権主張

特許庁長官

藤 英 雄 殿

発 明 の 名 称
ブロック共重合体組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 10

3. 発 明 者
住 所 アメリカ合衆国カリフォルニア州ロング・ビーチ、イースト・フアウンティン・ストリート3840
氏 名 ナンシー・ジーン・コンドン

4. 特 許 出 願 人
住 所 オランダ国ハーグ、カレル・ウアン・ビルント
名 称 シエル・インターナショナル・リサーチ・マートヤツビー・ベーク・ワイ
代 表 者 アドリアヌス・ビーテル・ビールン

5. 代 理 人
郵便番号 105
住 所 東京都港区芝愛宕町1丁目3番地
氏 名 第9森ビル8階(電話 434-2951~3)
(2967) 弁理士 川 原 田 幸

方式
特 許 庁
4月 4.50
出願第二課
伊 坂

特 許 庁
4月 4.50
出願第二課
伊 坂

49-051108

明 細 書

1. 発明の名称 ブロック共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(a) 少なくとも1つの重合体ブロックAと少なくとも1つの重合体ブロックBを持ち、且つ重合体ブロックAの各々は部分的に又は完全に飽和された芳香族モノ-アルケニル又はモノ-アルキリデン炭化水素の重合体であり、又重合体ブロックBの各々はエチレンとプロピレンとの共重合体ブロック又は部分的に又は完全に飽和された脂肪族共役ジエン炭化水素の重合体ブロックである、部分的に又は完全に飽和されたブロック共重合体/100重量部、

(b) 常態では固体のポリプロピレン/5~300重量部、

(c) 増容炭化水素油20~150重量部及び

(d) 石油炭化水素ワックス5~75重量部を含有することを特徴とする組成物、

(2) 部分的に又は完全に飽和されたブロック共重合体、部分的に又は完全に水素添加されたブ

(1)

① 特開昭 50-14742

③ 公開日 昭50.(1975) 2.17

② 特願昭 49-51108

② 出願日 昭49.(1974) 4.30

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7016 4P
7333 4P
6692 4P
6023 4P

25(1)C111.82
25(1)C318.3
25(1)C111.12
25(1)B32

ブロック共重合体である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) ブロック共重合体が、オレフィン不飽和の少なくとも90%は水素添加によつて還元されているが芳香族不飽和は25%以下しか還元されていない選択的に水素添加された脂肪族C₄₋₅共役ジエン炭化水素のブロック共重合体である特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

(4) ポリプロピレンがアイソタクチックポリプロピレンである上記特許請求の範囲の任意の一項に記載の組成物。

(5) ブロック共重合体と混合する前に於いてポリプロピレンが0.2~1.5 dg/分の名目融解流動度を持つものである上記特許請求の範囲の任意の一項に記載の組成物。

(6) ブロック共重合体の混合前のポリプロピレンの名目融解流動度が0.5~1.2 dg/分の範囲である特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

(7) ポリプロピレンの密度が22.8℃で0.902~0.910 g/ccの範囲である上記特許請求の範

(2)

開の任意の一項に記載の組成物。

(8) ポリプロピレンの曲げ係数が $8780 \sim 17,580 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である上記特許請求の範囲の任意の一項に記載の組成物。

(9) ワックスが $20 \sim 60$ 個の炭素原子を持つ石油ワックスである上記特許請求の範囲の任意の一項に記載の組成物。

(10) 実質的に明細書本文中に開示されている、上記特許請求の範囲の任意の一項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は部分的に又は完全に飽和されたブロック共重合体を含む組成物に関する。

少なくとも1つの芳香族モノ-アルケニル又はモノ-アルキリデン炭化水素の不飽和又は部分的に又は完全に飽和された重合体ブロック及び少なくとも1つのエチレンとプロピレンとの共重合体ブロック又は少なくとも1つの脂肪族共役ジエン炭化水素の部分的に又は完全に飽和された重合体ブロックを持つ部分的に又は完全に飽和されたブロック共重合体がある利点を持つていることは知

(3)

デン炭化水素の重合体ブロックであり、又重合体ブロックBの各々はエチレンとプロピレンとの共重合体ブロック又は部分的に又は完全に飽和された脂肪族共役ジエン炭化水素の重合体ブロックである、部分的に又は完全に飽和されたブロック共重合体 100重量部

(b) 常態では固体のポリプロピレン 15~200重量部

(c) 増容炭化水素油 20~150重量部及び

(d) 石油炭化水素ワックス 5~75重量部

から成る組成物が提供される。

本発明の組成物に用いられるブロック共重合体は、少なくとも3又は4以上の重合体ブロックから成り、且つこのブロックは上記AとBタイプとを交互にとるものである。通常のブロック共重合体の型はA-B-Aの構造を持つものである。これは最も簡単な型の3-ブロック共重合体である。しかし、4以上の重合体ブロックから成る直鎖の或は分枝した構造のものも含まれる。直鎖のブロックコポリマーは一般式 $A-B-A(B-A)_n$ を

(3)

られている。しかしながら、その処理性に於いて問題がないわけではない。これはある種のオレフィン重合体、特にプロピレンを用いた重合体を用いてブロック共重合体を増容することによつて改善することができる。更に、処理性を改善し且つ最終組成物のコストを低下させるために、この混合物を油で増容されたゴムで増容することができる。しかし、こうして得られた組成物は活性光線に照射されると油の滲出 (bleed-out) が表われる。光を当てないで加熱した場合には油の滲出は起らない。

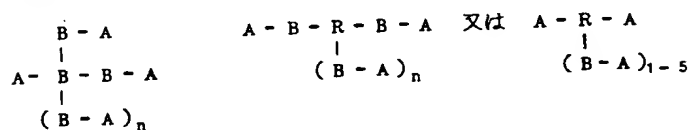
本発明の目的は、部分的に或は完全に飽和されたブロック共重合体とポリプロピレンから成る油増容組成物からの油の滲出を減少する或は除去することである。

本発明によれば、

(a) 少なくとも1つの重合体ブロックAと少なくとも1つの重合体ブロックBを持ち、且つ重合体ブロックAの各々は部分的に又は完全に飽和された芳香族モノ-アルケニル又はモノ-アルキリ

(4)

持ち、一方分枝した構造のものとしては、



のような一般式を持つものが挙げられる。

ブロック共重合体の製造に於いて接合剤

(coupling agent) を用いることによつていく

つかの直鎖構造並びに上記分枝構造が作られ、又別法としてブロック共重合体の逐次合成法によつても製造される。nは通常0~5の整数値である。

もし接合剤として単量体を用いれば、該接合剤残渣は上記一般式中では無視することができる。しかしエポキシ化ジエン、例えばエポキシ化ポリブタジエンのような重合体接合剤が用いられる時に於いては、上記Rは接合剤残渣を表わしてもよい。以下に述べることは3-ブロック共重合体A-B-Aに関するものであるが、これは3-ブロック共重合体A-B-A以外の直鎖構造及び分枝構造のいずれにも求められるものである。更に以下の記述に於いてはその説明を簡単にするために接合

(6)

剤としてどのようなものが用いられても接合剤残液はブロック共重合体構成中に於いては無視した。

特に組成物を熔融して利用する場合に、ブロック共重合体とワックスとの適合性が問題となるが、Bブロックがその共役ジエン重合体ブロックのオレフィン不飽和 (olefinic unsaturation) の少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%が水素添加されたものである又はアルファ-モノオレフィンの共重合によつて形成された上記のものに匹敵する組成物の一つであるような実質的に飽和された脂肪族炭化水素ブロックである時にのみこれが満たされる。なお、得られた重合体ブロックは石油ワックスと比較的混和性の構造及び同等物であらねばならず、また弾性体であるべきである必要がある。例えばポリエチレンブロックはこの要求を満たさない。このため、アルファ-オレフィンブロック中では、例えばエチレンとプロピレンとのような共重合体ブロックを用いることが必要である。共役ジエンから誘導された飽和された重合体ブロックに関しては、該目的のために用

(7)

換炭化水素との選択的に水素添加されたブロック共重合体である。部分的に或は完全に水素添加されたブロック共重合体としては、

ポリスチレン-〔水素添加されたポリブタジエン〕-ポリスチレン；

水素添加されたポリスチレン-〔水素添加されたポリブタジエン〕-水素添加されたポリスチレン；

ポリスチレン-〔水素添加されたポリイソブレン〕-ポリスチレン；

水素添加されたポリスチレン-〔水素添加されたポリイソブレン〕-水素添加されたポリスチレン；

ポリ(アルファ-メチルスチレン)-〔水素添加されたポリイソブレン〕-ポリスチレン；
の構造を持つものが挙げられる。

重合体ブロックBは、25,000~200,000の平均分子量を持つものが好ましい。なお、更に好ましくは重合体ブロックAが7,500~50,000の平均分子量のものであり、一方重合

(9)

いられる最も普通の単量体はブタジエン及びイソブレン或はそれらの混合物である。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体としても用いられるならば、適当なワックス適合性と弾性を与えるためにブロック中に続いて飽和することによつて好ましくは20~50%、特に35~45%の1,2-マイクロ構造を得るように重合条件を調節する必要がある。

重合体ブロックAは、スチレンのようなビニル置換芳香族炭化水素、tert-ブチルスチレンのような環アルキル化スチレン及びアルファ-メチルスチレンのようなビニリデン置換芳香族炭化水素から得られてよい。

部分的に或は完全に飽和されたブロック共重合体としては、部分的に或は完全に水素添加されたブロック共重合体が挙げられる。好ましくは、ブロック共重合体はオレフィン性不飽和の少なくとも90%は水素で還元されているが、芳香族不飽和は25%以下しか還元されていないC₄₋₅の共役ジエンと芳香族アルケニル又はアルキリデン置

(8)

体ブロックBが30,000~150,000、好ましくは35,000~90,000の平均分子量のものである。

本発明の組成物に於いて用いられるポリプロピレンは、アイソタチック又は立体規則性のポリプロピレンであつてよい。ブロック共重合体に混合する前のポリプロピレンの名目融解流動度 (nominal melt flow) は、ASTM法D1238によつて230℃及び2.16kg荷重で測定して0.2~1.5、好ましくは0.5~1.2dg/分が良い。密度は22.8℃に於て0.902~0.910g/ccであり、一方曲げ係数 (flex modulus) は8,780~17,580kg/cm²のものが良い。

ポリプロピレン樹脂は、衝撃の改良された種を含んでいてもよい。それはエチレン変性共重合体或は単一重合性及び/又は共重合性ポリプロピレンと通常1~30重量%の量の衝撃改良性加硫可能な弾性エチレン/プロピレンランダム共重合体との混合物のいずれかである。好ましくは、それ

らは1~20重量%のエチレン単位を含むエチレ

(10)

ン変性組成物である。

ポリプロピレンは、本発明の組成物を製造するために任意の公知手段でブロック共重合体と化合されてもよい。この目的のためにペレット或は粉末の転がし (tumbling) の外に溶液方法が用いられてもよく、また成型操作の前にブロック共重合体粉が用いられてもよい。

これらの組成物中に用いるために適した油としては次表に記載されたものが含まれる。

(11)

エ キ ス テ ン ダ ー 油

油	A	B	C	D	E
比重、15.6℃	0.8644	0.8827	0.9018	0.9082	0.9352
色相、ASTM	0.5	17 Bay	L 2.0	L 1.5	6
引火点、COC℃	193	166	166	169	174
燃焼点、℃	221	188	188	191	199
流動点、℃	-12.2	-45.6	-45.6	-34.4	-37.2
粘度、SSU, 38℃	103	98.2	107	101	164
粘度、SSU, 99℃	39.5	34.8	38.3	38.1	40.7
中和価、mg KOH/gm	0.025	0.01	0.03	0.01	0.025
屈折率、20℃	1.4740	1.4799	1.4930	1.5030	1.5195
アニリン点、℃	99	91	77	70	57
揮発ロス、2.2時間 107℃、重量%	0.9	6.24	7.0	0.4	3.35
粘度比重定数	0.818	0.84	0.860	0.872	0.806
紫外線吸収率、K260	0.5	0.24	2.1	8.7	17.3
蒸留、℃：					
初留点 (IBP)	339	324	316	296	331
5%	356	331	335	330	339
10%	361	335	341	333	346
50%	373	355	371	368	363
90%	395	386	409	420	391

(12)

エキステンダー油 (続)

油	A	B	C	D	E
分子型分析、					
粘土-ゲル、重量%					
樹 脂	0.2	0.2	0.7	2.0	4.5
芳香族化合物	12.1	8.6	29.0	42.8	47.4
飽和化合物	87.7	91.2	70.3	55.2	48.1
炭素原子分析、%					
芳香族化合物	2	2	10	19	26
ナフテン	36	49	43	34	36
パラフィン	62	50	47	47	38

(13)

エキステンダー油 (続)

油	F	G	H	I	J	K
比重、15.6℃	0.9082	0.9159	0.8783	0.8990	0.9153	0.9309
色相、ASTM	12.0	11.5	11.0	1.5	12.0	12.0
引火点、COC、℃	196	191	221	210	216	221
燃焼点、℃	204	224	260	243	243	260
流動点、℃	-37.2	-28.9	-23.3	-34.4	-28.9	-17.8
粘度、SSU、38℃	215	205	256	430	559	840
粘度、SSU、99℃	44.3	44.0	49.3	54.7	56.3	66.4
中和価、mg KOH/gm	0.025	0.01	0.01	0.025	0.025	0.01
屈折率、20℃	1.4963	1.5080	1.4815	1.4890	1.5005	1.5160
アニリン点、℃	77	74	105	100	86	84
揮発ロス、22時間 107℃、重量%	5.1	2.3	0.2	0.9	0.8	0.3
粘土比重定数	0.858	0.871	0.820	0.837	0.856	0.872
紫外線吸収率 K260	5.5	10.2	1.3	0.7	4.3	13.5

(14)

エキステンダー油 (続)

油	F	G	H	I	J	K
蒸留、℃:						
IBP	316	321	382	377	381	335
5%	344	341	401	396	399	385
10%	354	360	405	403	404	407
50%	404	396	438	432	434	454
90%	449	435	471	463	464	496
分子型分析値 粘土-ゲル、重量%:						
樹脂	1.5	2.2	0.2	0.7	1.8	4.1
芳香族化合物	30.7	45.0	20.2	14.0	34.8	46.4
飽和化合物	67.8	52.8	79.6	85.3	63.4	49.5
炭素原子分析値 %						
芳香族化合物	10	20	4	2	7.3	21
ナフテン	43	31	34	46	42.6	29
パラフィン	47	49	62	52	50.1	50

(15)

エキステンダー油 (続)

油	L	M	N
比重、15.6℃	0.9230	0.8762	0.8849
色相、ASTM	50	+30	+20
引火点、COC、℃	249	232	257
燃焼点、℃	288	-	-
流動点、℃	-15.0	-9.4	-9.4
粘度、SSU、38℃	2109	505	1837
粘度、SSU、99℃	98	63	125
中和値、mg KOH/gm	0.025	-	-
屈折率、20℃	1.5057	1.4791	1.4838
アニリン点、℃	93	120	135
揮発ロス、22時間、 107℃、重量%	0.1	0.4	0.2
粘度比値定数	0.852	0.791	0.793
紫外線吸収率、K ₂₆₀	6.3	0.004	0.004
蒸留、℃:			
IBP	416	351	404
5%	437	439	478
10%	447	454	493
50%	490	495	566
90%	527	545	-
分子型分析値 粘土-ゲル、重量%:			
樹脂	5.0	0.0	0.0
芳香族化合物	36.4	0.8	3.3
飽和化合物	58.5	99.2	96.7
炭素原子分析値、%:			
芳香族化合物	11	0	0
ナフテン	37	31	33
パラフィン	52	69	67

(16)

本発明の組成物中で使用されるワックスは分子当り20～60個の炭素原子を持つ石油ワックスである。平均分子量が低くなるにしたがつて直鎖パラフィンの含有量は高くなる。石油ワックスはワックス様の原油留分から得られる。即ち、比較的分子量の低いパラフィンワックスは蒸留留分、特に潤滑油から得られ、一方比較的高分子量のパラフィンワックスはプライトストック留分のような残渣留分から分離される。残渣ワックスはパラフィンワックス並びにマイクロクリスタリンワックスを含んでおり、後者のマイクロクリスタリンワックスは極少量の芳香族化合物を含み直鎖状パラフィンを実質的に含まない分枝パラフィンとシクロパラフィンワックスとの複合混合物である。次表に典型的なワックスに関する融点と分子量並びに含有されるn-パラフィンとの関係を示す。

(17)

本発明を開発する途中に於いて、加熱だけでは油の滲出は起らないということを見出した。即ち、ブロック共重合体、ポリプロピレン及び油の混合物を光にあてないで170～4,300時間、-7℃と150℃の間の温度にさらしても油の移動の形跡はみられなかつた。しかしながら、前記混合物が戸外での風化中或はキセノンランプ耐候試験機中で活性光線に照射されるとこのサンプルには油の滲出が見られる。厚いアルミウムホイルで上記サンプルを活性光線の照射から防護しておけば、この場合には油の滲出は認められない。更に、表面に移動した油は明らかに元の油と実質的に同一のものであつて、元の油の低分子量或は低品質留分ではない。この油の滲出量は処理条件を苛酷にするほど増すと思われる。透明な、充剤剤が添加された或は着色された組成物について観察した結果油の滲出速度はワックスの添加によつて実質的に減少が見られた。

次表に本発明の組成物を示す。

(19)

融点 (°C)	平均分子量	炭素原子範囲	n-パラフィンの 濃度(容積%)
52	350	C ₂₀ -C ₃₂	92
60	420	C ₂₂ -C ₃₃	80
71	580	C ₂₄ -C ₄₅	54
83	650-750	C ₃₀ -C ₆₀	10
	650-750	C ₂₈ -C ₆₀ (マイクロ クリスタリン)	12

(18)

	使用範囲 重量部	好適範囲 重量部
ブロック共重合体	100	100
炭化水素増容油	20-150	50-125
常温では固体の ポリプロピレン	15-200	30-100
石油ワックス	5-75	75-35
充 剤 剤	0-300	15-250

以下の実施例によつて本発明の有用性が明らかとなるであろう。使用されたブロック共重合体は、25,000-100,000-25,000の各ブロック分子量を持つポリスチレン-完全に水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を持つものである。油はパラフィン及びナフテン類を含むゴム増容性油である。ポリプロピレンは0.5 dg/分の名目融解流動をもつものである。充剤剤は炭酸カルシウムが用いられた。また以下のサンプルBで用いられたワックスは、60℃の融点を持つパラフィンワックス30重量部、71℃

(20)

の融点を持つパラフィンワックス / 0 重量部、
 83℃の融点を持つパラフィンワックス / 5 重量
 部及び約 58℃の軟化点を持つマイクロクリスタ
 リンワックス約 / 5 重量部から成る混合物である。
 組成物は混合された後ストークスの往復スクリュ
 ー射出成型機で射出成型され、その後2時間毎に
 / 回 / 8 分間の水噴霧期間及び24時間毎に / 回
 2時間の暗期間（消燈）となるように調節された
 キセノンランプ耐候試験機にかけられる。下記の
 表に示されるように、ワックスで変性されていな
 いサンプル A は上記のごとき暴露条件下に於いて
 油の滲出を示す。この油の滲出は元の組成物をワ
 ックスで変性することによつて解消される（サン
 プル B）。組成物中に存在する油の量を減少させ
 たもの（サンプル C）に於いても、ワックスを用
 いなければ油の滲出はされなかつた。

特開 昭50-14742(B)

	重 A	量 B	部 C
ブロック共重合体	100	100	100
油	120	90	90
ポリプロピレン粉末	70	70	55
充填剤	200	200	200
ワックス	0	30	0
耐候試験機で360 時間暴露	滲出	滲出なし	低含油量に おいてさえ 滲出する

代理人の氏名 川原田 幸
 同 川原田 一 穂

(21)

(22)

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
図 面	1 通
(2) 委 任 状 (原文及訳文)	各 1 通
(3) 優先権証明書 (原文及訳文)	各 1 通
(4) 願 書 副 本	1 通



7. 前記以外の発明者、 特許出願人または代理人

(1) 代 理 人
 郵便番号 105
 住 所 東京都港区芝罘客町1丁目3番地
 第9森ビル8階 (電話 434-2951~3)
 氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂